

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-095426

(43)Date of publication of application : 25.03.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-256462

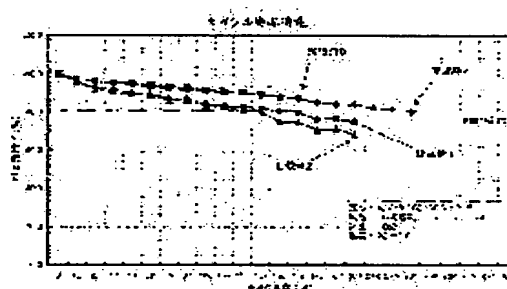
(71)Applicant : SEI KK

(22)Date of filing : 02.09.2002

(72)Inventor : SAWAI TAKEHIKO
SAITO SHINJI**(54) NEGATIVE ELECTRODE AND POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode and a positive electrode for a lithium secondary battery having a long life and high safety as well as achieving high capacity, and the lithium secondary battery using the negative electrode and the positive electrode.

SOLUTION: A carbon material usable as the negative electrode for the lithium secondary battery has, as a main component, graphite particles formed by gathering or combining a plurality of particles, each of which has a specific surface area of 0.5-2m²/g, a total pore volume of 0.4-2.0ml/g in a range of 101-105nm, tap density of 0.5-1.2g/cm³, and a flat shape, so that their oriented surfaces are not in parallel with each other. The positive electrode material comprises lithium-contained metallic oxide particles obtained by mixing metallic oxide particles having a particle diameter of 7-12μm for D50 and metallic oxide particles having a particle diameter of 4-5μm for D50.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

04.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素材からなるリチウム二次電池用負極材であって、
前記炭素材は、比表面積が $0.5 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10^1 \sim 10^5 \text{ nm}$ の範囲の全細孔容積が $0.4 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ 、タップ密度が $0.5 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合または結合してなる形状を有する主剤黒鉛粒子と、メソフェーズ小球体炭素および気相成長炭素繊維状黒鉛から選ばれた少なくとも一つの配合材とが配合されてなることを特徴とするリチウム二次電池用負極材。

【請求項2】

前記炭素材は、前記主剤黒鉛粒子が $70 \sim 90$ 重量%、前記配合材黒鉛が $30 \sim 10$ 重量%配合されてなることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用負極材。

【請求項3】

リチウム含有金属酸化物粒子からなるリチウム二次電池用正極材であって、
前記リチウム含有金属酸化物粒子は、粒径が D_{50} で $7 \sim 12 \mu\text{m}$ の金属酸化物粒子と、粒径が D_{50} で $4 \sim 5 \mu\text{m}$ の金属酸化物粒子とを混合したことを特徴とするリチウム二次電池用正極材。

【請求項4】

リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な負極材と正極材とがリチウム塩含有非水電解質を介して積層あるいは捲回されてなるリチウム二次電池であって、
前記負極材および前記正極材の少なくとも一つの電極が請求項1または請求項2記載のリチウム二次電池用負極材であり、請求項3記載のリチウム二次電池用正極材であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】

前記リチウム塩含有非水電解質の電解液はビニレンカーボネートが配合されてなることを特徴とする請求項4記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池用負極、正極および、該負極および正極を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素材料を用いて負極材層を形成したリチウム二次電池は、金属リチウムを用いて負極材層を形成したリチウム二次電池に比べてデントライトの析出を抑制することができる。そのため、電池の短絡を防止して安全性を高めたうえで高容量な電池を提供できる利点を有している。
近年ではこのリチウムイオン電池の高容量化が求められ、電池反応物質である正極複合金属リチウム酸化物や負極炭素材自体の高容量化や電池設計による電極面積の増加、さらにはセパレータの薄形化による反応物質量の増加等の工夫がなされてきた。

【0003】

例えば、負極炭素材として、アスペクト比が5以下、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $10^1 \sim 10^5 \text{ nm}$ の範囲の全細孔容積が $0.4 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ で、扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合または結合してなる形状を有してなる黒鉛粒子が知られている（例えば、特許文献1～4参照）。

【0004】

【特許文献1】

特開平10-158005号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特開平10-236808号公報（特許請求の範囲）

10

20

30

40

50

【特許文献3】

特開平10-236809号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】

特開2001-089118号公報（特許請求の範囲）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、負極炭素材として上記黒鉛粒子を用いた場合、高容量化は達成できるが、電池寿命性能や安全性が劣る場合があるという問題がある。リチウム二次電池が携帯電話やノートパソコンなどの一般民生用途に多用されるようになると電池寿命性能や安全性は特に重要な電池特性となる。

10

本発明はこのような問題に対処するためになされたもので、高容量化を達成した上で長寿命かつ安全性の高いリチウム二次電池用負極、正極および、該負極および正極を用いたリチウム二次電池の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るリチウム二次電池用負極材は、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素材からなり、該炭素材は、比表面積が $0.5 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10^1 \sim 10^5 \text{ nm}$ の範囲の全細孔容積が $0.4 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ 、タップ密度が $0.5 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合または結合してなる形状を有する主剤の黒鉛粒子と、メソフェーズ小球体炭素および気相成長炭素繊維状黒鉛から

20

選ばれた少なくとも一つの配合材黒鉛とが配合されてなることを特徴とする。
また、上記炭素材は、上記主剤の黒鉛粒子が $70 \sim 90$ 重量%、上記配合材黒鉛が $30 \sim 10$ 重量%配合されてなることを特徴とする。

【0007】

本発明に係るリチウム二次電池用正極材は、リチウム含有金属酸化物粒子からなり、該リチウム含有金属酸化物粒子は、粒径が D_{50} で $7 \sim 12 \mu\text{m}$ の金属酸化物粒子と、粒径が D_{50} で $4 \sim 5 \mu\text{m}$ の金属酸化物粒子とを混合したことを特徴とする。

【0008】

本発明に係るリチウム二次電池は、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な負極材と正極材とがリチウム塩含有非水電解質を介して積層あるいは捲回されてなり、上記負極材が本発明に係るリチウム二次電池用負極材であり、上記正極材が本発明に係るリチウム二次電池用正極材であることを特徴とする。すなわち、本発明に係るリチウム二次電池用負極材を用いたリチウム二次電池であるか、本発明に係るリチウム二次電池用正極材を用いたリチウム二次電池であるか、あるいは本発明に係るリチウム二次電池用負極材および本発明に係るリチウム二次電池用正極材を用いたリチウム二次電池である。

30

また、上記リチウム塩含有非水電解質の電解液にビニレンカーボネートを配合したことを特徴とする。

【0009】

高容量で長寿命かつ安全性の高いリチウム二次電池の研究を進めたところ、所定の物性を有し、扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合または結合した形状の主剤となる黒鉛粒子と、メソフェーズ小球体炭素および気相成長炭素繊維状黒鉛から選ばれた少なくとも一つの配合材とを配合した負極材を用いることにより、初充電量に対する初回の放電割合として定義される充放電効率が増加し、かつ高密度に炭素材を詰められることにより、容量が増大することが分かった。また、メソフェーズ小球体炭素および／または気相成長炭素繊維状黒鉛は、電子伝導性を向上させることに加えて、リチウムイオンを黒鉛エッジ部で LiF や Li_2CO_3 の化合物に変化させないで速やかにリチウムイオンとして黒鉛層のステージに挿入するため、容量が増大することが分かった。

40

また、正極材として粒径が異なるリチウム含有金属酸化物粒子を用いることにより、最密充填が可能となり、正極の活物質量を増加させることができ、容量が増加した。

さらに、非水電解液にビニレンカーボネートを配合することにより、初回充放電中に生じ

50

る負極電極上での LiF 、 Li_2CO_3 、金属リチウム等の生成を抑え、または電解液中のエチレンカーボネートが分解して CO_2 や水、エチレンガスに変化することを防止して効率よくリチウムイオンを充放電に関与させ、長寿命かつ安全性の高いリチウム二次電池が得られた。本発明はこのような知見に基づくものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に係るリチウム二次電池用負極材に使用できる炭素材は、比表面積が $0.5 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、および $10^1 \sim 10^5 \text{ nm}$ の範囲の全細孔容積が $0.4 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ 、タップ密度が $0.5 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ で、その形状は、扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合または結合している黒鉛粒子を主成分とする。この黒鉛粒子の比表面積は、 $0.5 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.7 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積がこの範囲であると、充放電効率を高く維持しながら、高密度に詰まった負極材を得ることができる。なお、比表面積は、BET法（窒素ガス吸着法）などの既知の方法で測定できる。

また、黒鉛粒子における、 $10^1 \text{ nm} \sim 10^5 \text{ nm}$ の範囲の全細孔容積は $0.4 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.4 \sim 1.0 \text{ ml/g}$ である。全細孔容積がこの範囲にあると、サイクル寿命を維持してリチウム二次電池の容量の低下を防ぐことができる。なお、全細孔容積は水銀圧入法による細孔径分布測定により求めることができる。細孔の大きさもまた水銀圧入法による細孔径分布測定により知ることができる。

【0011】

上記黒鉛粒子は、扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合または結合している形状を有する。扁平状の粒子とは、鱗状、鱗片状、球形でない塊状等、粒子の径に長軸径と短軸径を有するものをいい、この粒子の配向面が非平行とは、扁平した面、換言すれば最も平らに近い面が相互に同一方向を有することなく集合または結合していることをいう。

また、この黒鉛粒子における結合とは互いの粒子が、タール、ピッチ等のバインダーを炭素化した炭素質を介して、化学的に結合している状態をいい、集合とは互いの粒子が化学的に結合してはなないが、その形状等に起因して、その集合体としての形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、黒鉛粒子同士が結合しているものが好ましい。1つの黒鉛粒子において、扁平状の粒子の集合または結合する数としては、3個以上であることが好ましい。個々の扁平状の粒子の大きさとしては、粒径で $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、これらが集合または結合した黒鉛粒子の平均粒径の $2/3$ 以下であることが好ましい。

【0012】

各黒鉛粒子のX線広角回析における結晶の層間距離 $d(002)$ は 0.338 nm 以下が好ましく、 $0.335 \sim 0.337 \text{ nm}$ の範囲がより好ましい。結晶の層間距離 $d(002)$ が 0.338 nm をこえると放電容量が小さくなる傾向がある。

また、黒鉛粒子のタップ密度は $0.5 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ である。タップ密度の測定は、容量 100 cm^3 のメスシリンダーを斜めにし、これに試料粉末 100 cm^3 をさじを用いて徐々に投入し、メスシリンダーに栓をした後、メスシリンダーを50の高さから50回落下させた後の試料粉末の重量および容積から算出できる。

【0013】

上記特性を有する黒鉛粒子の市販品としては、リチウムイオン電池負極材MAGD、MAGCまたはMAGB（日立化成社製）が挙げられる。

【0014】

本発明に使用できるメソフェーズ小球体炭素は、例えば常圧または減圧されたアルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中にてメソフェーズピッチ等を $2800 \sim 3000^\circ\text{C}$ で熱処理することで得られる炭素粒子である。このメソフェーズ小球体炭素粒子の粒子径は炭素材の主成分となる上記黒鉛粒子が集合または結合した隙間に充填できる粒子径であれば使用でき、具体的には $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であ

10

20

30

40

50

る。黒鉛粒子の隙間に充填することで炭素材の最密充填が可能となり、電池寿命が向上する。

メソフェーズ小球体炭素の市販品としては、大阪ガス社製MCMBなどが挙げられる。

【0015】

本発明に使用できる気相成長炭素繊維状黒鉛は、いわゆる基板成長法または流動気相法いずれの方法で製造されたものであってもよい。また、この気相成長炭素繊維状黒鉛を2000℃以上、好ましくは2000℃～3000℃の範囲に加熱処理することにより黒鉛化することにより得られる黒鉛化気相成長炭素繊維状黒鉛であってもよい。

気相成長炭素繊維状黒鉛の D_{50} は14～21 μm であることが好ましい。また、これら気相成長炭素繊維状黒鉛にホウ素を添加したものは、炭素層間距離を広げることができ、リチウムのインターカレートを助長させ、容量増加できるので好ましい。

気相成長炭素繊維状黒鉛の市販品としては、メルブロンミルドFM62 (BMCF)、XM66 (ペトカマテリアルズ社製) 等が挙げられる。

【0016】

本発明に係るリチウム二次電池用負極材に使用できる黒鉛炭素材は、上述したMAGCのような黒鉛粒子とメソフェーズ小球体炭素との組み合わせ、上述したMAGCのような黒鉛粒子と気相成長炭素繊維状黒鉛との組み合わせ、または上述したMAGCのような黒鉛粒子とメソフェーズ小球体炭素と気相成長炭素繊維状黒鉛との組み合わせとすることができる。

黒鉛炭素材の配合割合は、主剤となる黒鉛粒子が70～90重量%、配合材となるメソフェーズ小球体炭素および/または気相成長炭素繊維状黒鉛が30～10重量%である。配合材が30重量%をこえると充放電効率の低下や、材料そのものの放電能力が低いために高容量化に対して効果が小さくなり、逆に10重量%未満であると充放電サイクル中にリチウムイオンが負極表面に集中して、金属リチウムの析出を助長させ電池寿命性能の劣化をきたす。また、配合材のより好ましい配合割合は10～15重量%である。

【0017】

リチウム二次電池用負極材は、活物質となる上記配合されたそれぞれの黒鉛粒と、結着剤と、分散溶媒とを混練してペースト状にし、集電体に塗布しシート状にすることで得られる。

結着剤としては、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が使用できる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、カルボニル化変性ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、スチレンブタジエンゴム等が例示できる。結着剤の配合割合は炭素材100重量部に対して、1～20重量部用いることが好ましい。用いる分散溶媒としては、炭素材と結着剤とをペースト状にできる溶媒であれば使用できる。好適な溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、水等が挙げられる。

集電体としては、例えば銅の金属箔、金属メッシュなどの金属集電体が好適に使用できる。

【0018】

本発明に係るリチウム二次電池用正極材に使用できるリチウム含有金属酸化物粒子は、リチウムを含有する金属酸化物粒子であれば特に制限なく使用できる。例えば LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等を単独または混合して、さらにはNi、Co、Mnの複合金属酸化物を使用できる。

本発明に使用できるリチウム含有金属酸化物粒子は、粒径が D_{50} で7～12 μm の金属酸化物粒子と、粒径が D_{50} で4～5 μm の金属酸化物粒子とを混合して使用する。上記範囲の粒径の異なるリチウム含有金属酸化物粒子を混合することにより、リチウム含有金属酸化物粒子の最密充填が可能となる。その結果、正極の活物質が増加し、電極密度が増大する。

【0019】

リチウム二次電池用正極材は、活物質となるリチウム含有金属酸化物粒子と、導電剤と、

結着剤と、分散溶媒とを混練してペースト状にし、集電体に塗布しシート状にすることで得られる。

導電剤としては、黒鉛粉末、アセチレンブラック等の炭素材粉末などが挙げられる。結着剤、分散溶媒は負極材に用いたものを使用できる。集電体はアルミニウムの金属箔、金属メッシュなどを用いる。

【0020】

本発明に係るリチウム二次電池は、上記負極材と上記正極材とを用いて、リチウム塩含有非水電解質を介して積層あるいは捲回されて得られる。

非水電解質の非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）等が挙げられる。

10

本発明は、特にビニレンカーボネートを上記非水溶媒に配合する。ビニレンカーボネートを配合することにより、効率よくリチウムイオンを充放電に関与させることができる。ビニレンカーボネートの配合割合は非水溶媒100重量部に対して0.5～5重量部、好ましくは1～3重量部である。

【0021】

非水溶媒に溶解できるリチウム塩としては、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、ホウ四フッ化リチウム（ LiBF_4 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiSO_3CF_3 ）等が挙げられる。リチウム塩の配合量としては非水溶媒100重量部に対して0.6～1.5重量部、好ましくは0.8～1.2重量部である。

20

【0022】

【実施例】

実施例1

活物質として黒鉛粉末94.5重量部に結着剤として5.5重量部のポリフッ化ビニリデンを添加し、これに分散溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを添加、混練したスラリーを作製した。主剤の黒鉛粉末には比表面積が $0.5 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である黒鉛（MAGC、日立化成社製）を用いた。主剤の黒鉛粉末に対して、ホウ素添加の気相成長炭素繊維状黒鉛（BMCF、ペトカマテリアルズ社製）を10重量%配合した。厚さ $10 \mu\text{m}$ の圧延銅箔の両面に当該スラリーを塗布・乾燥後、プレス、裁断することにより圧延銅箔を含む負極電極厚さ約 $137 \mu\text{m}$ のリチウム二次電池用負極を得た。

30

【0023】

実施例2

ホウ素添加の気相成長炭素繊維状黒鉛の代わりにメソフェーズ小球体炭素（MCMCB、大阪ガス社製）を混合する以外は実施例1と同一の材料、方法でリチウム二次電池用負極を作製した。

【0024】

実施例3

粒径が D_{50} で $10 \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム粒子と、粒径が D_{50} で $5 \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム粒子との混合物を正極活物質とし、この活物質95.3重量部に、導電剤2.2重量部と結着剤として2.5重量部のポリフッ化ビニリデンを添加し、これに分散溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを添加、混練した正極合剤（スラリー）を作製した。作製したスラリーを厚さ $15 \mu\text{m}$ の集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥し、その後、プレス、裁断してアルミニウム箔を含む正極電極厚さ約 $140 \mu\text{m}$ のリチウム二次電池用正極を得た。

40

【0025】

実施例4

実施例1で得られたリチウム二次電池用負極と、粒径が D_{50} で $10 \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム粒子を用いる以外は実施例3と同一の材料、方法で得られたリチウム二次電池用正極を用いてリチウム二次電池を作製した。

上記のリチウム二次電池用正負極を、厚さ $16 \sim 20 \mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレー

50

タを介し捲回して電極群とし、この電極群を円筒形の電池容器に挿入、電解液を所定量注入後、上蓋をカシメ封口することにより円筒形リチウムイオン二次電池を得た。電解液にはEC、DMC、DECを体積比で 25 : 50 : 15 に混合した溶液中に6フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 モル/リットル溶解し、さらにその溶液にビニレンカーボネートを電解液の 1 重量% 混合したものを用いた。この電池の設計容量は 2200 mAh である。

【0026】

実施例 5

実施例 1 の黒鉛粉末 94.5 重量部に結着剤として 5.5 重量部のポリフッ化ビニリデンを添加するのは同一であるが、主剤の黒鉛 (MAGC、日立化成社製) 85 重量部に、メソフェーズ小球体炭素 (MCMCB、大阪ガス社製) を 7.5 重量部、ホウ素添加の気相成長炭素繊維状黒鉛 (BMCF、ペトカマテリアルズ社製) を 7.5 重量部混合して得られたリチウム二次電池用負極と、実施例 3 で得られたリチウム二次電池用正極を用いる以外は実施例 4 と同一の材料、方法で円筒形のリチウム二次電池を得た。この電池の設計容量は 2400 mAh である。

【0027】

比較例 1

負極材料に比表面積が $0.5 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以外の通常市販されている人造黒鉛を用いた以外は実施例 4 と同様にして円筒形のリチウムイオン電池を得た。この電池の設計容量は 1800 mAh である。

【0028】

比較例 2

実施例 4 の電解液にビニレンカーボネートを混合しない以外は上記比較例 1 と同様にして円筒形のリチウムイオン電池を得た。この電池の設計容量は 1800 mAh である。

【0029】

実施例 4、5 および比較例 1、2 で得られたリチウム二次電池の充放電試験を実施し、容量、サイクル寿命性能および安全性評価を比較した。

容量試験の測定では、4.2 V 充電状態の電池を、それぞれ 1 時間率 (1 C) にて終止電圧である 2.75 V まで放電し、電流値と時間との積にて求めた。結果を表 1 に示す。

【表 1】

	実施例		比較例	
	4	5	1	2
電池容量 (mAh)				
設計値	2200	2400	1800	1800
測定値	2230	2440	1840	1840

表 1 の結果より、実施例 5 は正極のコバルト酸リチウムの粒子が最密充填されて正極の電極密度が 3.74 g/cm^3 から 3.77 g/cm^3 に増大し、結果正極の活物質量が増加したためであると結論づけられる。一方比較例 1 および 2 に対して実施例 4 の容量が増加したのは負極の黒鉛を一般的に用いられる人造黒鉛の電極密度を増加したことに加えて比表面積が $0.5 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である炭素材にメソフェーズ小球体炭素材または気相成長炭素繊維状黒鉛を混合した材料を用いたことによる。これは MAGC のような黒鉛で比表面積を通常の人造黒鉛の $3 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さくすることにより初充電量に対する初回の放電量割合 (充放電効率) が増加し、結果容量が増大したものである。また、さらに当該充放電効率を増加させる目的でリチウムイオンのインターカレーションを効率よく行なわせるようにメソフェーズ小球体炭素材またはホウ素添加の気相成長炭素繊維状黒鉛を混合した材料を用いた。これらによりリチウムイオンが黒鉛エッジ部で LiF や Li_2CO_3 の化合物に変化せずリチウムイオンとして黒鉛層のステージに挿入した結果容量を発現したものと考えられる。

【0030】

サイクル寿命試験では、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の雰囲気温度にて、1時間率(1C)、上限電圧4.2Vで定電流定電圧充電し、1時間率(1C)で終止電圧2.75Vまで放電するサイクルを繰り返した。結果を図1に示す。

図1より、比較例2<比較例1<実施例4≒実施例5の順序で(ただし、容量は実施例5の方が大きい。)容量低下率が改善されていることがわかる。これは、まず比較例1と2では電解液にビニレンカーボネートを添加したことにより黒鉛表面部に初充電時、リチウムイオン伝導性の高分子被膜を生成し(学術的にはSEIと呼ばれる被膜)、サイクル寿命中の充電時にリチウムイオンが LiF や Li_2CO_3 の化合物を生成したり、金属リチウムを生成したり、または電解液中のエチレンカーボネートが分解して CO_2 や水、エチレンガスに変化することを防止して効率よくリチウムイオンを充放電に関与させることができたためである。

10

【0031】

さらには実施例4および5が比較例2に比べて寿命特性が向上したのは、比表面積が $0.5 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である黒鉛材は充放電効率は高くなるが、充放電サイクルに対しては特に充電中に比表面積の小ささからリチウムイオンが黒鉛表面に集中して、場合によっては金属リチウムが生成し結果、正極から放出されたリチウムが充放電に関与できない状態になる。そこでメソフェーズ小球体炭素材またはホウ素添加の気相成長炭素繊維状黒鉛を混合した炭素材料を用いたことによって主剤である比表面積の小さい黒鉛の表面に集中したリチウムイオンを素早くメソフェーズ小球体や気相成長炭素繊維状黒鉛の炭素材の中に取り込んだために金属リチウムの生成を防止し、寿命性能が向上したものと考えられる。中でも気相成長炭素繊維状黒鉛炭素材にホウ素を添加したものは、炭素層間距離を広げたためにリチウムのインターカレートを助長させてさらに金属リチウムの生成を防止できた。このことは、充放電中の電池を解体して負極電極の表面を観察した結果、実施例4, 5と比較例1, 2で金属リチウムの生成状態からも顕著に違いを実証できた。

20

【0032】

つぎに各電池を各種安全性試験に供して、安全性の確認を行なった。結果を表2に示す。安全性試験は、リチウム二次電池を完全充電または完全放電の状態にして、試験温度、判定基準、試験個数を表2に示す条件で行なった。なお、安全性試験の各試験項目の試験方法はUL規格(UL1642、UL2054)に準拠した。

30

【0033】

【表2】

表 2

項 目	電池状態	試験温度	判定基準	試験個数	判 定			
					実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
1. 強制放電	完全充電	20±5℃	破裂、発火なし	10	合格	合格	合格	合格
2. 外部短絡	完全充電	20±5℃	破裂、発火なし	10	合格	合格	合格	合格
		60±5℃	150℃を越えない	10	合格	合格	合格	合格
3. 過充電	完全放電	20±5℃	破裂、発火なし	15	合格	合格	不合格	不合格
4. 熱衝撃	完全充電	20±5℃	破裂、発火なし	10	合格	合格	合格	合格
5. 加熱	完全充電	20±5℃	破裂、発火なし	15	合格	合格	合格	合格
6. プロジェクタイル	完全充電	20±5℃	金網から飛び出さない	10	合格	合格	合格	合格
7. 圧壊	完全充電	20±5℃	破裂、発火なし	15	合格	合格	合格	不合格
8. 衝撃	完全充電	20±5℃	破裂、発火なし	15	合格	合格	合格	合格
9. 釘刺し	完全充電	20±5℃	破裂、発火なし	15	合格	合格	合格	合格
10. 振動	完全充電	20±5℃	破裂、発火なし	10	合格	合格	合格	合格
11. 落下	完全充電	20±5℃	破裂、発火なし	10	合格	合格	合格	合格

判定は試験個数のすべてが合格の場合に合格とした。

表 2 に示すように、比較例 2 < 比較例 1 < 実施例 4 ≒ 実施例 5 の順序で（ただし、容量は実施例 5 の方が大きい。）安全性が確保されることがわかった。この理由は、上記サイク

10

20

30

40

50

ル寿命試験の結果において考察したように、ビニレンカーボネートによるSEIの生成やリチウムイオンのメソフェーズ小球体やホウ素添加の気相成長炭素繊維状黒鉛材への取り込みにより金属リチウムの生成を防止して過充電試験や圧壊、衝突試験で安全性が確保されたものと考えられる。

【0034】

【発明の効果】

本発明のリチウム二次電池用負極材は、比表面積が $0.5 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10^1 \sim 10^5 \text{ nm}$ の範囲の全細孔容積が $0.4 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ 、タップ密度が $0.5 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合または結合してなる形状を有してなる主剤黒鉛粒子と、メソフェーズ小球体炭素および気相成長炭素繊維状黒鉛から選ばれた少なくとも一つの配合材黒鉛とが配合されてなる炭素材を用いるので、また、黒鉛粒子が $70 \sim 90$ 重量%、配合材黒鉛が $30 \sim 10$ 重量%配合されてなるので、充放電中に負極電極上での LiF 、 Li_2CO_3 の化合物を生成したり、金属リチウムを生成したりする現象を抑える。その結果、高容量で長寿命かつ高安全性なリチウムイオン電池製造が可能になる。

10

【0035】

本発明のリチウム二次電池用正極材は、粒径が D_{50} で $7 \sim 12 \mu\text{m}$ の金属酸化物粒子と、粒径が D_{50} で $4 \sim 5 \mu\text{m}$ の金属酸化物粒子とを混合したりチウム含有金属酸化物粒子であるので、金属酸化物粒子の最密充填が可能となる。その結果、正極の活物質が増加するため、高容量のリチウムイオン電池製造が可能になる。

20

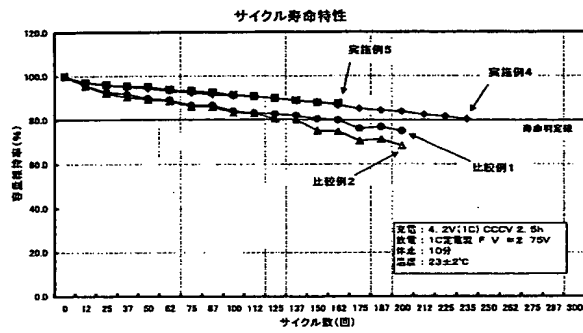
【0036】

本発明のリチウム二次電池は、上記負極材および／または正極材を用いるので、また、これら電極材とともに、電解液にビニレンカーボネートが配合されたりチウム塩含有非水電解質を用いるので、充放電中に負極電極上での LiF 、 Li_2CO_3 の化合物を生成したり、金属リチウムを生成したり、または電解液中のエチレンカーボネートが分解して CO_2 や水、エチレンガスに変化することを防止して効率よくリチウムイオンを充放電に関与させることができ、結果、高容量で長寿命かつ高安全性なリチウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 サイクル寿命試験結果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AL07 AL19 AM03 AM05 AM07
BJ12 BJ14 CJ07 DJ09 DJ15 DJ16 EJ12 HJ01 HJ05 HJ07
HJ08
5H050 AA07 AA08 AA15 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 CB29 DA18
EA24 FA05 FA16 FA17 GA09 HA05 HA07 HA08